

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182766

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int. Cl. ⁶

C08F299/00
290/00

識別記号

F I

C08F299/00
290/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全12頁)

(21) 出願番号 特願平9-23086

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月23日

(31) 優先権主張番号 特願平8-307508

(32) 優先日 平8(1996)11月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都渋谷区広尾一丁目1番39号 恵比寿
プライムスクエータワー

(72) 発明者 相場 一清

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 尾崎 裕之

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 松井 光夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフトポリマー

(57) 【要約】

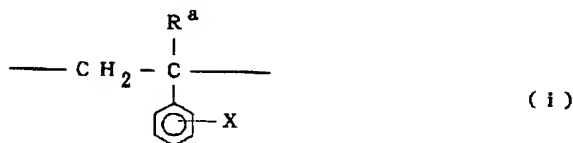
【課題】 無極性のポリオレフィンの枝を持つグラフトポリマーを提供する。

【解決手段】 (A) 下記式 (a) で示される構造を末端に含むところのポリプロピレン系マクロモノマーが、重合して成るグラフトポリマー。(A) と (B) 炭素 - 炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する有機化合物から選ばれる1種以上のモノマーとが共重合して成るグラフトポリマー。

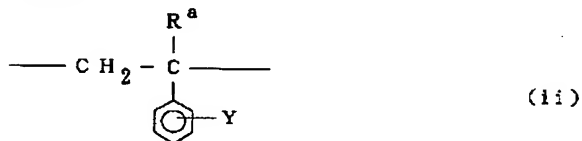
【化1】 $-\{ (I)_n, (II)_m \} - H$ (a)

[{ (I)_n, (II)_m } は、ユニットIがn個、ユニットIIがm個 (いずれもポリプロピレン1分子当たりの平均値)、任意の順序で任意の配列で結合していることを表し、ユニットIは次式 (i) で示される構造単位；nは0.1 ~ 500 の範囲；ユニットIIは次式 (ii) で示される構造単位；mは0 ~ 500 の範囲]

【化2】



【化3】



(R^a = Hまたはメチル基；Xは、炭素 - 炭素の不飽和結合を少なくとも1つ有し、かつ活性水素を有しない有機基；YはHまたはC₂~₁₀の飽和の分岐していてもよいアルキル基)

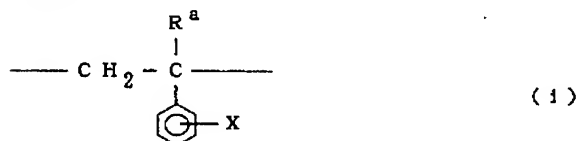
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 次式：

【化1】 $-\{ (I)_{\text{n}}, (II)_{\text{m}} \} - H$ (a)

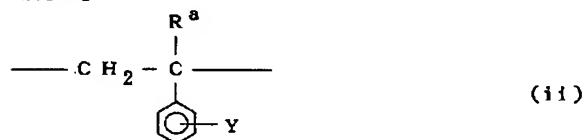
〔上記式中、 $\{ (I)_{\text{n}}, (II)_{\text{m}} \}$ は、ユニットIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でn個存在し、ユニットIIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でm個存在し、かつユニットIとユニットIIは、任意の順序で任意の配列で結合していることを表し、ここで、ユニットIは次式(i)：

【化2】



(上記式中、 R^a は水素原子またはメチル基であり；Xは、炭素-炭素の不飽和結合を少なくとも1つ有し、かつ活性水素を有しない有機基である)で示される構造単位であり；nは平均値で、0.1～500の範囲にあり；ユニットIIは次式(ii)：

【化3】



(上記式中、 R^a は前記と同義であり；Yは水素原子または炭素数2～10の飽和の分岐していてもよいアルキル基である)で示される構造単位から選ばれる1種または2種以上であり；mは平均値で、0～500の範囲にある〕で示される構造を末端に含むところのポリプロピレン系マクロモノマーが、重合して成るグラフトポリマー。

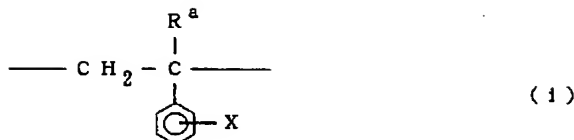
【請求項2】 式(i)においてXが $-CH=CH_2$ であり、かつ式(ii)においてYが $-CH_2CH_3$ である請求項1記載のグラフトポリマー。

【請求項3】 (A) 次式：

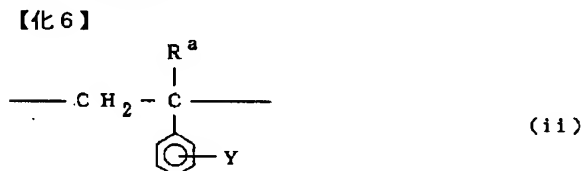
【化4】 $-\{ (I)_{\text{n}}, (II)_{\text{m}} \} - H$ (a)

〔上記式中、 $\{ (I)_{\text{n}}, (II)_{\text{m}} \}$ は、ユニットIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でn個存在し、ユニットIIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でm個存在し、かつユニットIとユニットIIは、任意の順序で任意の配列で結合していることを表し、ここで、ユニットIは次式(i)：

【化5】



(上記式中、 R^a は水素原子またはメチル基であり；Xは、炭素-炭素の不飽和結合を少なくとも1つ有し、かつ活性水素を有しない有機基である)で示される構造単位であり；nは平均値で、0.1～500の範囲にあり；ユニットIIは次式(ii)：



(上記式中、 R^a は前記と同義であり；Yは水素原子または炭素数2～10の飽和の分岐していてもよいアルキル基である)で示される構造単位から選ばれる1種または2種以上であり；mは平均値で、0～500の範囲にある〕で示される構造を末端に含むところのポリプロピレン系マクロモノマー、およびB)炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する有機化合物から選ばれる1種以上のモノマーが共重合して成るグラフトポリマー。

【請求項4】 式(i)においてXが $-CH=CH_2$ であり、かつ式(ii)においてYが $-CH_2CH_3$ である請求項3記載のグラフトポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】本発明は、無極性のポリオレフィンを枝に持つグラフトポリマーに関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】グラフトポリマーの構造は、幹および枝(グラフト部分)から成り立っている。そこで、幹と枝の構成成分を変えることにより、1つの分子で2つの特長ある物性を持たせることができる。グラフトポリマーのこの性質を利用して、種々の用途、例えば相溶化剤、分散剤、表面改質剤、塗料、コーティング剤、プライマー等の界面活性剤などの用途が見出されている。

40 【0003】従来、数多くのグラフトポリマーが製造されてきた。しかしながら、これらのグラフトポリマーの幹の部分としては、アクリル系ポリマーやポリブチレンテレフタレートといった、極性の強い分子で構成されるポリマーが使用されることが多かった。また、枝の部分においても、幹と同様に、ポリメタクリル酸メチルやシリコンといったように極性の強い分子が使用されており、無極性の枝を持つグラフトポリマーは少ない。なお、全く無極性のポリオレフィンの枝を持ったグラフトポリマーはほとんど存在しなかった。

【0004】そこで、本発明は、無極性のポリオレフィンの枝を持ったグラフトポリマーを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】通常、ポリオレフィン
は、チーグラー／ナッタ型触媒で合成されるために、これに極性基を持たせることは困難であった。さらに、ポリマーの末端のみに、容易に重合し得る官能基を導入することは不可能であった。これに対して、本願出願人は先に、末端に官能基を有するポリオレフィン類を見出した(特開平8-176354号公報、特開平8-176415号公報)。そこで本発明者は、このような末端に官能基を有するポリオレフィン類を重合させれば、無極性の枝を有するグラフトポリマーが得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】すなわち本発明は第1に、(A)次式：

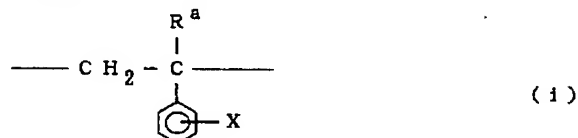
【0007】

【化7】 $-\{(I)_n, (II)_m\}-H$ (a)

【上記式中、 $\{(I)_n, (II)_m\}$ は、ユニットIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でn個存在し、ユニットIIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でm個存在し、かつユニットIとユニットIIは、任意の順序で任意の配列で結合していることを表し、ここで、ユニットIは次式(i)：

【0008】

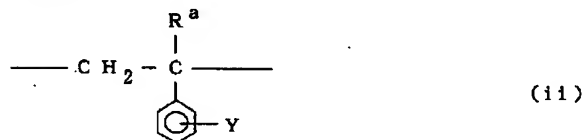
【化8】



(上記式中、 R^a は水素原子またはメチル基であり；Xは、炭素-炭素の不飽和結合を少なくとも1つ有し、かつ活性水素を有しない有機基である)で示される構造単位であり；nは平均値で、0.1～500の範囲にあり；ユニットIIは次式(ii)：

【0009】

【化9】



(上記式中、 R^a は前記と同義であり；Yは水素原子または炭素数2～10の飽和の分岐していてもよいアルキル基である)で示される構造単位から選ばれる1種または2種以上であり；mは平均値で、0～500の範囲にある]で示される構造を末端に含むところのポリプロピレン系マクロモノマーが、重合して成るグラフトポリマーを提供する。

【0010】本発明は第2に、(A)次式：

【0011】

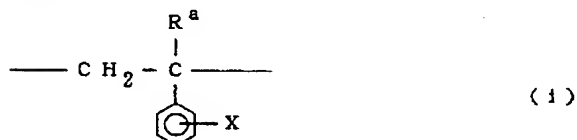
【化10】

$-\{(I)_n, (II)_m\}-H$ (a)

【上記式中、 $\{(I)_n, (II)_m\}$ は、ユニットIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でn個存在し、ユニットIIがポリプロピレン1分子当たりの平均値でm個存在し、かつユニットIとユニットIIは、任意の順序で任意の配列で結合していることを表し、ここで、ユニットIは次式(i)：

【0012】

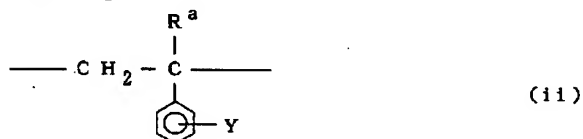
【化11】



(上記式中、 R^a は水素原子またはメチル基であり；Xは、炭素-炭素の不飽和結合を少なくとも1つ有し、かつ活性水素を有しない有機基である)で示される構造単位であり；nは平均値で、0.1～500の範囲にあり；ユニットIIは次式(ii)：

【0013】

【化12】



30 (上記式中、 R^a は前記と同義であり；Yは水素原子または炭素数2～10の飽和の分岐していてもよいアルキル基である)で示される構造単位から選ばれる1種または2種以上であり；mは平均値で、0～500の範囲にある]で示される構造を末端に含むところのポリプロピレン系マクロモノマー、および(B)炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する有機化合物から選ばれる1種以上のモノマーが共重合して成るグラフトポリマーを提供する。

【0014】本発明の好ましい態様を以下に示す。

40 (イ)成分(A)の式(i)においてXが炭素数2～10のアルケニル基である上記のいずれかに記載のグラフトポリマー。

(ロ)成分(A)の式(i)においてXが $-CH=CH_2$ であり、かつ式(ii)においてYが $-CH_2CH_3$ である上記のいずれかに記載のグラフトポリマー。

(ハ)成分(A)において、nが0.5～100個の範囲にある前記のいずれかに記載のグラフトポリマー。

(ニ)成分(A)および成分(B)が、(A)1モルに対して(B)10～10000モルの比率で共重合してなる、

50 前記のいずれかに記載のグラフトポリマー。

(木) 成分(B)が、ビニル系化合物およびビニリデン化合物から成る群より選択される1種以上の極性モノマーである前記のいずれかに記載のグラフトポリマー。

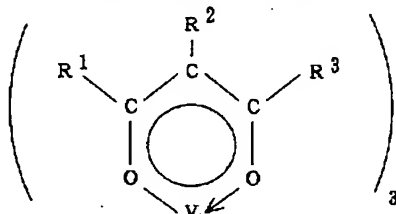
(へ) 成分(B)が、スチレンおよびその無極性誘導体から成る群より選択される1種以上の無極性モノマーである前記のいずれかに記載のグラフトポリマー。

(ト) 成分(B)が、アクリル酸もしくはメタクリル酸のエステルおよび、スチレンおよびその誘導体から成る群より選択される1種以上のモノマーである前記のいずれかに記載のグラフトポリマー。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明において、成分(A)ポリプロピレン系マクロモノマーは、ポリプロピレン系ポリマーの末端が前記式(a)で示される構造のものである。ポリプロピレン系ポリマーとしては、プロピレン単独重合体に限らず、プロピレンと他の α -オレフィン

(例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等)との1種または2種以上のブロック共重合体もしくはランダム共重合体または共重合体ゴムを包含する。ポリプロピレン系ポリマーは好ましくは、ポリプロピレンまたはエチレン-プロピレンランダム共重合体である。ポリプロピレン系マクロモノマーは、種々の末端基重合度を有する末端変性ポリプロピレン系ポリマーの組成物である。末端の構造は、ユニットIと、任意的にユニットIIを含む。これらのユニットの個数は、ポリプロピレン系ポリマー1分子当たりの平均値で表

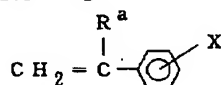


(iii)

(上記式中、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数1~8個を有する炭化水素基を表す。ただし、 $R^1 \sim R^3$ の少なくとも1つが水素原子である必要があるが、 $R^1 \sim R^3$ の全部が水素原子であってはならない。)で示されるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下でプロピレンをリビング重合して得られるリビングポリプロピレンを、次式(iv) :

【0019】

【化14】



(iv)

(上記式中、 R^a および X は前記と同義である)で示される化合物と反応させることにより製造する。

【0020】ここで、上記式(iii)で示されるバナジウム化合物の具体例について述べる。

し、ユニットIの個数nは0.1~500の範囲、好ましくは0.5~100の範囲にある。また、ユニットIIの個数mは0~500の範囲、好ましくは0~100の範囲にある。ユニットIとユニットIIとは、ランダムに結合できる。すなわち、上記したnおよびmの範囲内であれば任意の数で、任意の順序で結合され得る。

【0016】前記式(i)において、Xは炭素数2~10の直鎖状もしくは分枝状のアルケニル基であるのが好ましく、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、6-ヘプテニル基、1-メチル-5-ヘキセニル基、2-メチル-5-ヘキセニル基、3-メチル-5-ヘキセニル基、7-オクテニル基、8-ノネニル基、9-デセニル基等が挙げられる。好ましいXは、ビニル基、アリル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基および1-メチル-4-ペンテニル基から選択される。

【0017】上記した末端構造(a)を有するポリプロピレン系マクロモノマーは、次のようにして製造できる。すなわち、次式(iii) :

【0018】

【化13】

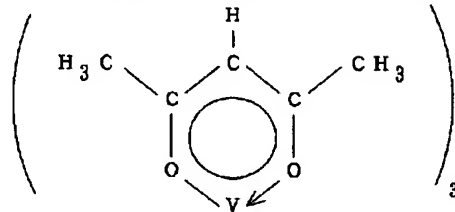
(1) R^2 が水素原子であり、 R^1 および R^3 が共に炭化水素基である場合。 R^1/R^3 の組合せとしては、例えば CH_3/CH_3 、 CH_3/C_2H_5 、 C_2H_5/C_2H_5 、 CH_3/C_6H_5 、 C_2H_5/C_6H_5 、 C_6H_5/C_6H_5 、 $CH_3/C_6H_5CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2/C_6H_5CH_2$ 、 $C_2H_5/C_6H_5CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2/C_6H_5CH_2$ が挙げられる。

(2) R^2 が炭化水素基であり、 R^1 および R^3 のいずれか一方が水素原子で他方が炭化水素基である場合。 R^2/R^1 (もしくは R^3) の組合せとしては、例えば CH_3/CH_3 、 C_2H_5/CH_3 、 CH_3/C_2H_5 、 C_2H_5/C_2H_5 、 C_6H_5/CH_3 、 CH_3/C_6H_5 、 C_6H_5/C_2H_5 、 C_2H_5/C_6H_5 、 C_6H_5/C_6H_5 、 $C_6H_5CH_2/CH_3$ 、 $CH_3/C_6H_5CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2/C_6H_5CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2/C_2H_5$ 、 $C_2H_5/C_6H_5CH_2$ 、 $C_6H_5CH_2/C_6H_5CH_2$ が挙げられる。

げられる。

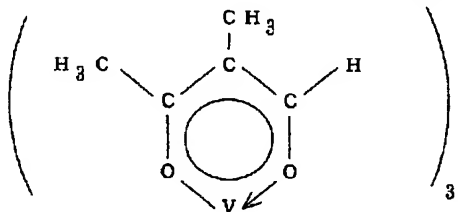
(3) R^2 が水素原子であり、 R^1 および R^3 のいずれか一方が水素原子で他方が炭化水素基である場合。 R^1 または R^3 としては、例えば CH_3 、 C_2H_5 、 C_6H_5 、 $C_6H_5CH_2$ 等が挙げられる。

【0021】これらの中でも特に、下記式 (v) で示され



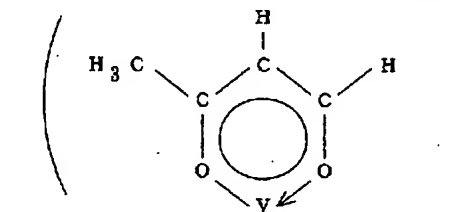
(v)

【0023】



(vi)

【0024】



(vii)

次に、前記した触媒として用いられる有機アルミニウム化合物は、一般式：

【0025】

【化18】 $R_p Al Z_{3-p}$ 。

(上記式中、 R はアルキル基またはアリール基であり、 Z はハロゲン原子または水素原子であり、 p は $1 \leq p < 3$ を満たす任意の数である) で示される化合物を使用できる。好ましい有機アルミニウム化合物は、炭素数1~18個、好ましくは炭素数2~6個を有する有機アルミニウム化合物またはその混合物または錯化合物であり、例えばジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライドなどが挙げられる。ジアルキルアルミニウムモノハライドとしては、例えばジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどが挙げられ；モノアルキルアルミニウムジハライドとしては、例えばメチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジアイオ

化合物、すなわち V (アセチルアセトナト)；；下記式 (vi) で示される化合物、すなわち V (2-メチル-1,3-ブタンジオナト)；；下記式 (vii) で示される化合物、すなわち V (1,3-ブタンジオナト)；が好ましい。

【0022】

【化15】

【化16】

【化17】

ダイド、イソブチルアルミニウムジクロリドなどが挙げられ；アルキルアルミニウムセスキハライドとしては、例えばエチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。

【0026】触媒におけるバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物の割合は、バナジウム化合物1モル当たり、有機アルミニウム化合物1~1,000モルが好ましい。

【0027】プロピレンのリビング重合は、プロピレンの単独重合以外に、プロピレンにエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンを共存させて重合することも可能である。

【0028】重合反応は、重合反応に対して不活性で、かつ重合時に液状である溶媒中で行うのが好ましい。そのような溶媒としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロプロパン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

【0029】プロピレンの重合時の重合触媒の使用量は、プロピレン (および他の α -オレフィン) 1モル当

たり、バナジウム化合物が $1 \times 10^{-4} \sim 0.1$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルで、有機アルミニウム化合物が $1 \times 10^{-4} \sim 0.5$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 0.1$ モルである。なお、バナジウム化合物1モル当たり、有機アルミニウム化合物は4~100 モル用いられるのが望ましい。

【0030】リビング重合は、通常 $-100^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で、0.5~50時間行われる。

【0031】得られるリビングポリプロピレンの分子量および収量は反応温度および反応時間を変えることにより調節できる。重合温度を低温、特に -30°C 以下にすることにより、単分散に近い分子量分布を持つポリマーとすることができる。 -50°C 以下では M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) が、1.05~1.40のリビング重合体とすることができる。

【0032】重合反応時に、反応促進剤を用いることができる。反応促進剤としては、アニソール、水、酸素、アルコール (メタノール、エタノール、イソプロパノール等)、エステル (安息香酸エチル、酢酸エチル等) が挙げられる。促進剤の使用量は、バナジウム化合物1モル当たり、通常0.1~2モルである。

【0033】上記のようにして、約800~400,000の数平均分子量を持ち、単分散に近いリビングポリプロピレンを製造できる。

【0034】次に、末端構造を導入するために、リビングポリプロピレンと、前記式 (iv) で示される化合物とを反応させる。化合物 (iv) としては、例えばジビニルベンゼン、アリルスチレン、ブテニルスチレン等を好ましく使用できる。このとき、化合物 (iv) と共に、任意的に、次式 (viii) :

【0035】

【化19】



(上記式中、 R^a および Y は前記と同義である) で示される化合物、例えばスチレン、エチルスチレン等を使用することができる。このような化合物 (viii) は、1種または2種以上含まれることが可能であり、よってユニットIIは、1種または2種以上存在し得る。ユニットIIの構造単位が2種以上存在する場合は、それらおよびユニットIは、任意の順序で任意の配列で結合する。

【0036】リビングポリプロピレンと化合物 (iv) との反応は、リビングポリプロピレンが存在する反応系に、化合物 (iv) を供給して反応させる方法が好ましい。反応は通常、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で5分間~50時間行う。反応温度を高くするか、反応時間を長くすることにより、化合物 (iv) から誘導されるユニットによるポリプロピレン末端の変性率を増大することができる。リビングポリプロピレン1モルに対して、通常

化合物 (iv) を1~1,000 モル使用する。

【0037】リビングポリプロピレンと化合物 (iv) との反応物は、次いでプロトン供与体と接触させる。プロトン供与体としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類；フェノール類；塩酸、硫酸等の鉱酸が挙げられる。アルコール類、フェノール類および鉱酸は同時に用いてもよい。プロトン供与体は、通常大過剰に用いられる。プロトン供与体との接触は通常、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ で1分間~10時間行われる。

【0038】上記のようにして得られた末端変性ポリプロピレンは、約800~500,000の数平均分子量 (M_n) を有し、かつ前記のリビングポリプロピレンそのものを踏襲した非常に狭い分子量分布 ($M_w/M_n=1.05 \sim 1.40$) を有する。得られた末端変性ポリプロピレンには、その末端構造に、ユニットIが平均して0.1~500個、好ましくは0.5~100個存在する。ユニットIIは、平均して0~500個存在する。

【0039】また、このようにして製造した末端変性ポリプロピレン (ポリプロピレン系マクロモノマー) は、シンジオタクチックダイアド分率が0.6以上であることが1つの特徴である。

【0040】末端変性された、プロピレンと他のオレフィンとの共重合体の場合も、上記と同様にしてリビング重合にて製造できる。

【0041】本発明の第1のグラフトポリマーは、上記した成分 (A) ポリプロピレン系マクロモノマーの単独重合体である。

【0042】本発明の第1のグラフトポリマーは好ましくは、数平均分子量が5,000~1,000,000であり、グラフト率は、100%である。

【0043】本発明の第1のグラフトポリマーは、上記した (A) を、ラジカル重合またはカチオン重合、アニオン重合、配位重合等によって重合させて得ることができる。

【0044】ラジカル重合においては、開始剤として、アゾイソブチロニトリル (AIBN)、2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ系、過酸化ベンゾイル等の過酸化物を使用することができる。また、レドックスと組合せてもよい。水系の開始剤としては、例えば過硫酸カリウムを用いることができる。溶媒を使用しなくても重合は可能であるが、溶媒を使用する場合には、溶媒として、トルエン、ベンゼン等の有機溶媒を用いることができる。また水を溶媒として、懸濁重合、乳化重合することもできる。反応温度は、開始剤としてアゾ系化合物または過酸化物を用いた場合には、 $50 \sim 70^{\circ}\text{C}$ が好ましく、レドックスと組合せた場合には、 $0^{\circ}\text{C} \sim$ 室温が好ましい。反応は、停止反応を防止するため、不活性ガス中で行われる。

【0045】アニオン重合においては、開始剤として、例えばブチリチウム等の有機リチウム、グリニャール

試薬等を用いることができる。溶媒として、ベンゼン、トルエン等を用いることができる。反応は0℃以下、例えば-78℃で不活性ガス中で行うのが好ましい。

【0046】配位重合においては、触媒として、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のメタロセン化合物、助触媒として、有機アルミニウム化合物を用いることができる。このなかで、チタンのメタロセン化合物が好ましい。溶媒として、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素を用いることができる。反応は0℃～100℃で、不活性ガス中で行うのが好ましい。

【0047】本発明の第2のグラフトポリマーは、上記した(A)ポリプロピレン系マクロモノマーと成分(B)モノマーとの共重合体である。

【0048】成分(B)モノマーは、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する有機化合物から選ばれる。炭素-炭素不飽和結合とは、炭素炭素二重結合または三重結合である。このような有機化合物は、極性化合物であっても、無極性化合物であってもよい。極性化合物の例としては、アクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらの誘導体、例えばアルキルエステル(例えばメチルエステル、エチルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、ジエチルアミノエチルエステルなど)、グリシジルエステル、塩(例えばアルカリ金属塩、例えばナトリウム塩など)、ハロゲン化物(例えばクロリドなど)、アミドなど； α -シアノアクリル酸エステル(例えばメチルエステル、エチルエステルなど)；アクリロニトリル；酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルエーテル(例えばメチルビニルエーテルなど)等のビニル化合物；塩化ビニリデン；四フッ化エチレン；スチレンの誘導体(例えばクロロスチレン、メトキシスチレンなど)；ビニルピリジン類などが挙げられる。無極性化合物の例としては、オレフィン(例えばエチレン、ブチレン、イソブチレンなど)；ジエン類(例えばブタジエンなど)；スチレンまたはその誘導体(例えばスチレン、メチルスチレンなど)が挙げられる。上記した化合物を単独で、または2種以上組合せて、成分(B)モノマーとして使用できる。また、極性化合物と無極性化合物の両方を共に、成分(B)モノマーとして使用できる。

【0049】得られるグラフトポリマーには、側鎖がポリプロピレンであり、側鎖はポリオレフィンとの親和性が高く、主鎖の構造を変えることによって、他のポリマーとの親和性を持たせることができるといった利点がある。

【0050】本発明の第2のグラフトポリマーは好ましくは、数平均分子量が5,000～1,000,000であり、グラフト率は、0.1～50%である。

【0051】本発明の第2のグラフトポリマーにおいて、(A)および(B)の配合比は特に限定されないが、好ましくは(A)1モルに対して(B)10～10000モル、より好ましくは(A)1モルに対して(B)50～

5000モルである。

【0052】本発明の第2のグラフトポリマーは、上記した(A)と(B)とを、ラジカル重合またはカチオン重合、アニオン重合、配位重合等によって共重合させて得ることができる。重合条件は、上記した成分(A)の単独重合と同様の条件を使用できる。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

10 【0054】実施例1

(1) ポリプロピレン系マクロモノマーの製造

(a) プロピレンのリビング重合

窒素ガスで十分置換した300 mlのフラスコに、トルエン30 mlを入れ、-60℃に冷却した。この温度で液化プロピレン200 ミリモルを加え、トルエンに溶解した。次いで、15ミリモルのAl(C₂H₅)₃、Clのトルエン溶液および1.5 ミリモルのV(2-メチル-1,3-ブタンジオナト)のトルエン溶液を加え、攪拌と共に重合を開始した。プロピレンの重合を-60℃で1時間行った。

(b) ジビニルベンゼン(DVB)との反応

上記の反応系にジビニルベンゼン(DVB)7ミリモル(実質的なジビニルベンゼンの量であり、試薬としてはさらに3ミリモルのエチルスチレンを含む)を-60℃で添加し、同温度で30分間反応させた。その後、この反応溶液を500 mlのエタノール中に注ぎ入れて、ポリマーを析出させた。析出物をn-ヘプタンに溶解させ、遠心分離により上澄み液を得た。この上澄み液を、500 mlのメタノール中に注ぎ入れて、再度ポリマーを析出させた。得られたポリマーをメタノールで5回洗浄後、室温で減圧乾燥し、1.45 gのポリマーを得た。

【0055】得られたポリマーの分子量および分子量分布を、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)モデル150(ウォータース(Waters)社製)を用いて求めた。溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用い、測定温度135℃、溶媒流速1.0 ml/分に行った。カラムはGMH6HT(商品名、東ソー社製)を使用した。測定にあたり、東ソー社製の単分散ポリスチレン標準試料を用い、ポリスチレンの検量線を作成した。これより、ユニバーサル法によりポリプロピレンの検量線を作成した。得られたポリマーのGPC流出曲線は、単峰性であった。このポリマーの数平均分子量(M_n)は、4.2×10⁴であり、M_w/M_nは1.34と単分散に近い値であった。

(c) ポリマーの構造決定

IR:日本分光工業社製モデルIR-810(商品名)赤外線分光光度計を用いて、液膜法(KBr板)にて測定した。1600cm⁻¹付近にベンゼン環のC-C結合の伸縮振動に基づく吸収、および1625cm⁻¹付近にC=C伸縮振動に基づく吸収が観察された。

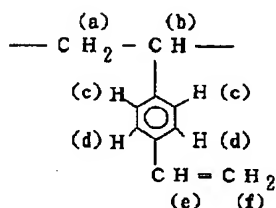
【0056】 $^1\text{H-NMR}$: 日本電子社製GSX-400 (商品名)、フーリエ変換型NMRスペクトロメータを用い、400 MHz、30℃、パルス間隔15秒の条件で測定した。試料は、重クロロホルムに溶解して調製した。ポリプロピレンのプロトンに起因するピーク ($\delta = 0.7 \sim 1.7 \text{ ppm}$) 以外に、下記の化学シフト値からなるピークが観測された。

【0057】

【表1】

帰属 化学シフト値 (ppm: TMS基準)

a	1.5
b	1.9



また、ポリプロピレン部分のプロトンシグナル ($\delta = 0.7 \sim 1.7 \text{ ppm}$) と、上記シグナル (f) との面積比、およびシグナル (l) との面積比から、得られたポリマーは、ポリプロピレンの末端に、DVBユニット6個 ($n = 6$) と、エチルスチレンユニット3個 ($m = 3$) とが導入されたものであることが判明した。

(2) グラフトポリマーの製造

窒素雰囲気下において、上記(1)で得られたDVB変性ポリプロピレン1g、メタクリル酸メチル20gおよびベンゼン15gを、100 mlのガラスフラスコに入れた。攪拌しながら内温を65℃とし、これに、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 200 mgをベンゼン5 mlに溶解した開始剤溶液を加えた。5時間重合を行った後、冷却して重合を停止させた。反応溶液をメタノール中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをn-ヘキサン中に混合し、不溶分を濾別した。得られた沈殿物を60℃で減圧乾燥した後、キシレン-メタノール系で再沈殿させて精製し、11gのポリマーを得た (収率52%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は110,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ を測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

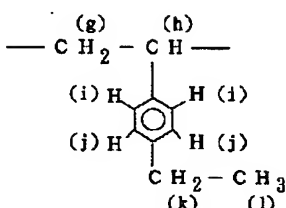
【0059】実施例2

窒素雰囲気下において、実施例1の(1)で製造したDVB変性ポリプロピレン1g、アクリル酸エチル20gおよ

c, e	6.3 ~ 6.8
d	6.7 ~ 7.3
f	5.2, 5.6
g	1.5
h	1.9
i	6.3 ~ 6.8
j	6.7 ~ 7.3
k	2.5
l	1.2

10 【0058】

【化20】



30

びベンゼン15gを、100 mlのガラスフラスコに入れた。攪拌しながら内温を60℃とし、これに、過酸化ベンゾイル (BPO) 200 mgをベンゼン5 mlに溶解した開始剤溶液を加えた。5時間重合を行った後、冷却して重合を停止させた。反応溶液をメタノール中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをn-ヘキサン中に混合し、不溶分を濾別した。得られた沈殿物を60℃で減圧乾燥した後、キシレン-メタノール系で再沈殿させて精製し、10gのポリマーを得た (収率48%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は150,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 $^{13}\text{C-NMR}$ を測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

【0060】実施例3

40

窒素雰囲気下において、実施例1の(1)で製造したDVB変性ポリプロピレン1g、メタクリル酸ジエチルアミノエチル20gおよびベンゼン15gを、100 mlのガラスフラスコに入れた。攪拌しながら内温を65℃とし、これに、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 200 mgをベンゼン5 mlに溶解した開始剤溶液を加えた。5時間重合を行った後、冷却して重合を停止させた。反応溶液をメタノール中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。得られたポリマーをn-ヘキサン中に混合し、不溶分を濾別した。得られた沈殿物を60℃で減圧乾燥した後、キシレン-メタノール系で再沈殿させて精製し、11gの

50

ポリマーを得た(収率52%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は130,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

【0061】実施例4

窒素雰囲気下において、実施例1の(1)で製造したDVB変性ポリプロピレン1g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20gおよびベンゼン15gを、100mlのガラスフラスコに入れた。攪拌しながら内温を65℃とし、これに、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)200mgをベンゼン5mlに溶解した開始剤溶液を加えた。5時間重合を行った後、冷却して重合を停止させた。反応溶液をヘキサン中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。得られた沈殿物を60℃で減圧乾燥した後、キシレン-ヘキサン系で再沈殿させて精製し、10gのポリマーを得た(収率48%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は110,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

【0062】実施例5

窒素雰囲気下において、実施例1の(1)で製造したDVB変性ポリプロピレン1g、メタクリル酸グリシジル20gおよびベンゼン15gを、200mlのガラスフラスコに入れた。攪拌しながら内温を65℃とし、これに、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)200mgをベンゼン5mlに溶解した開始剤溶液を加えた。5時間重合を行った後、冷却して重合を停止させた。反応溶液をヘキサン中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。得られた沈殿物を60℃で減圧乾燥した後、キシレン-ヘキサン系で再沈殿させて精製し、10gのポリマーを得た(収率48%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は110,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

【0063】実施例6

メタクリル酸グリシジル20gの代わりにスチレン20gを使用したこと以外は実施例5と同様にして、ポリマー11gを得た(収率52%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は110,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

【0064】実施例7

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20gの代わりに、メタクリル酸メチル10gおよびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル10gを使用したこと以外は実施例4と同様にして、ポリマー11gを得た(収率52%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は130,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

10 【0065】実施例8

アルゴン雰囲気下において、実施例1の(1)で製造したDVB変性ポリプロピレン1g、スチレン5gおよびトルエン50mlの混合溶液をガラスフラスコ中で攪拌しておいた。そこに、n-ブチルリチウムのトルエン溶液2ml(0.05mol/リットル)を添加した。攪拌しながら内温を60℃に保ち、1時間重合を行った後、少量のメタノールを添加して重合を停止させた。反応溶液をヘキサン中に注ぎ入れ、ポリマーを沈殿させた。得られた沈殿物を60℃で減圧乾燥した後、キシレン-ヘキサン系で再沈殿させて精製し、5.7gのポリマーを得た(収率95%)。GPC測定の結果、得られたポリマーの数平均分子量は50,000のピークがみられ、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。また、 ^{13}C -NMRを測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。

【0066】実施例9

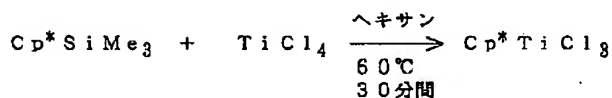
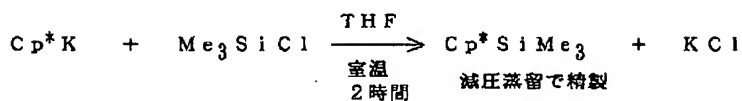
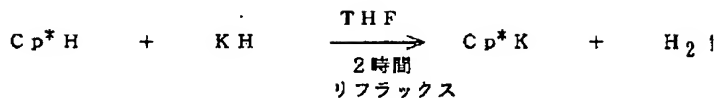
(1) 触媒成分 ジクロロ(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル){トリス(トリメチルシリル)メタンチオール}チタニウム(IV)($\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{ST}_3)$ と称する)の合成
100mlのフラスコ中で、トリメチルシリルメタンチオール(ST_3SH と称する)0.46g(1.7ミリモル)をヘキサン10mlに溶解させ、0℃に冷却しながらブチルリチウム(1.57ミリモル)のヘキサン溶液を滴下して加えた。これを室温で3時間攪拌して、トリメチルシリルメタンチオールのリチウム塩(LiST_3 と称する)のヘキサン溶液を調製した。

40 【0067】別の100mlフラスコ中で、トリクロロ(η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(IV)(Cp^*TiCl_3 と称する)(Organometallics, 8, 105(1989)に従って合成した。合成の手順を下記に示す。)0.42g(1.43ミリモル)をヘキサン30mlに懸濁させ、これに、上記で調製した LiST_3 のヘキサン溶液を加えた。直ぐに懸濁液が濃い赤色の溶液になり、次第にクリーム色粉末を生じ始めた。これを室温で5時間攪拌した後、遠心分離により不溶物を除去すると、濃赤色溶液が得られた。これを濃縮し、次いで冷却することにより、 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{ST}_3)$ 0.53g(1.02ミリモル)を赤色板状結晶として得た。収率は71

%であった。
【0068】

【化21】

Cp^*TiCl_3 の合成手順

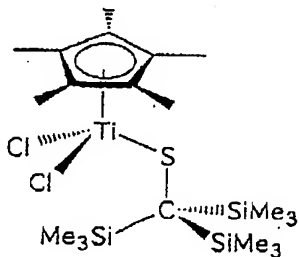


(上記式中、Meはメチル基、 Cp^* は η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基を表す、以下でも同様)

^1H -NMR測定、X線結晶解析等により構造決定したところ、この結晶は、次の構造を有していることが分かった。

【0069】

【化22】



^1H -NMRのスペクトル分析のチャートを図1に示す。測定装置は、HITACHI R-90HS (株)日立製作所製)であり、測定溶媒は、 C_6D_6 であった。ピークの帰属を以下の表に示す。

20 【0070】

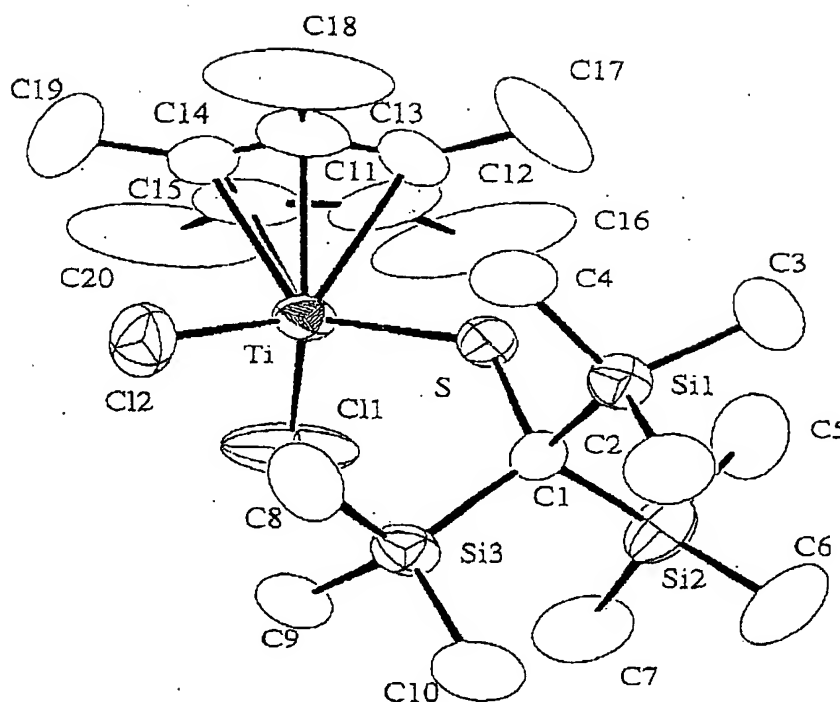
【表2】

帰 属	化学シフト値 (ppm : TMS基準)
SiMe_3 (27H)	0.41
Cp^* (15H)	2.00

また、X線結晶解析の結果を以下に示す。

【0071】

【化23】



上記において、Ti-S距離は2.256 オングストローム、Ti-S-C角は129.4°であった。

(2) グラフト重合反応

窒素で十分置換した1リットルのガラス製オートクレープに、上記(1)で製造した触媒成分 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{SiMe}_3)_2$ (0.020ミリモル、メチルアルミノキサン(東ソー・アクソ(株)製)をアルミニウム換算で10ミリモル、トルエン350ml、スチレン110mlおよび実施例1の(1)で製造したDVB変性ポリプロピレン40gを入れた。反応溶液を50℃に保ち、2時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を濾別し、ヘキサンで洗浄して、精製した。触媒活性は80g/ミリモル・Ti・時間であった。

【0072】精製したポリマーのGPC分析を行ったところ、数平均分子量は58,000であり、分子量分布(M_w/M_n)は1.90であった。この分析において、DVB変性ポリプロピレンのピークは観測されなかった。ま

た、 ^{13}C -NMRを測定したところ、ポリプロピレン部分のシグナルが観測され、ポリプロピレンが導入されていることが明らかとなった。そのピーク強度より、スチレンユニットとプロピレンユニットの比率は、1:0.25であった。また、ポリスチレン部分の立体規則性は、rrrrで76%であった。

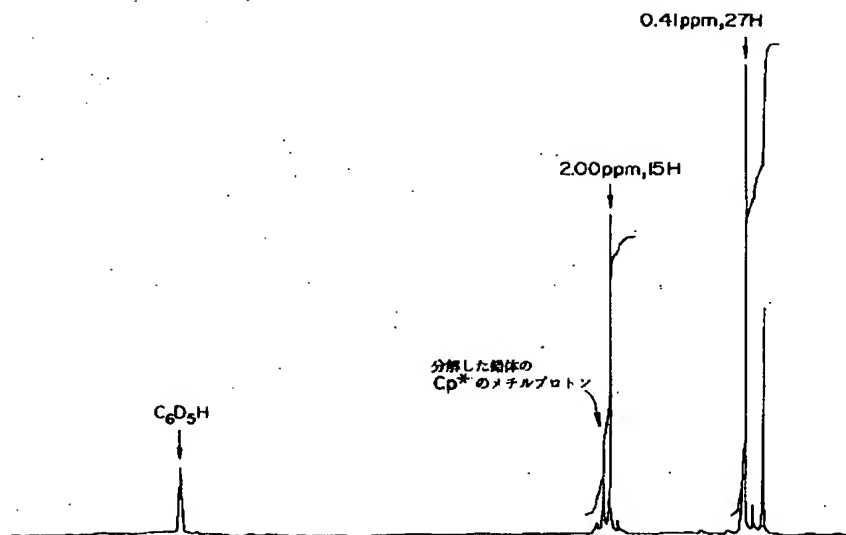
【0073】

【発明の効果】本発明のグラフトポリマーは、無極性のポリオレフィン鎖を枝に持つので、広い用途に使用できる。例えば、無極性ポリマー(例えばポリオレフィン)と極性ポリマー(例えばアクリレート系ポリマー)との相溶化剤や、ポリオレフィン等の表面改質剤、プライマーなどとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9で製造した $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2(\text{SiMe}_3)_2$ の ^1H -NMRスペクトル分析の結果を示すチャートである。

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 今西 邦彦
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目 3 番 1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小原 忠直
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目 3 番 1
号 東燃株式会社総合研究所内